



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-288980**

(43)Date of publication of application : **10.10.2003**

---

(51)Int.Cl.

**H05B 33/04**  
**H05B 33/14**

---

(21)Application number : **2002-092322**

(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22)Date of filing : **28.03.2002**

(72)Inventor : **MISHIMA MASAYUKI**

---

**(54) LIGHT EMISSION ELEMENT**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light emission element with excellent durability and high light emission efficiency and light emission brightness which can be effectively utilized for a plane light source such as a full color display, a back light and a light source for illumination and a light source array of a printer or the like.

**SOLUTION:** The light emission element has a transparent anode; an organic compound layer including at least a light emission layer; a cathode; and a moisture/oxygen absorption layer of at least one layer contacting with the cathode. The light emission element is characterized in that the moisture/oxygen absorption layer comprises a material which is reacted with a moisture content at ordinary temperature to generate hydrogen and is reacted with oxygen at normal temperature.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-288980

(P2003-288980A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-92322(P2002-92322)

(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 三島 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB12 AB13

BB05 DB03 FA02

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性に優れ、発光効率及び発光輝度が高い発光素子を提供する。

【解決手段】 基板上に透明陽極と、少なくとも発光層を含む有機化合物層と、陰極と、陰極に接してなる少なくとも一層の水分酸素吸収層とを有する発光素子であって、水分、酸素吸収層が水分と常温で反応して水素ガスを発生し、かつ酸素と常温で反応する材料からなることを特徴とする発光素子である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、透明陽極、少なくとも発光層を含む有機化合物層、陰極、陰極に接してなる少なくとも一層の水分酸素吸収層を有する発光素子であって、水分酸素吸収層が水分と常温で反応して水素ガスを発生し、かつ酸素と常温で反応する材料からなることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 水分酸素吸収層が還元性金属酸化物からなることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 還元性金属酸化物がSiO、GeO、SnO、FeOから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項4】 水分酸素吸収層が少なくとも二層からなり、少なくとも一層が還元性金属酸化物からなり、かつ他層の少なくとも一層が仕事関数が4.0 eVよりも小さな金属又は合金からなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子、特に有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導体から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機発光素子においては、駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低いという問題があったが、近年これを解決する技術が種々報告されている。その一例として、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する有機発光素子が提案されている。（アプライド フィジクスレターズ、51巻、913頁、1987年）。この有機発光素子の場合、電子輸送材からなる電子輸送層と、正孔輸送材からなる正孔輸送層との積層二層型の構造を有し、単層型の構造を有する従来の有機発光素子に比べて発光特性が大幅に向上している。この有機発光素子においては、前記正孔輸送材として低分子アミン化合物を用い、前記電子輸送材、兼発光材料として8-キノリノールのAl錯体（Alq）を用いており、発光は緑色である。

【0004】その後、このような蒸着により有機薄膜を形成した有機発光素子が、数多く報告されている（マク

ロモレキュラー シンポジウム、125巻、1頁、1997年記載の参考文献参照）。しかし、有機発光素子は水分に非常に敏感であり、耐久性悪化の一大要因になっている。有機発光素子内の水分を除去する目的で、封止管に乾燥剤を設置する方法が提案されている（特開平9-148066号公報）。しかしこの方法では素子作成の工程数が多く煩雑になり、歩留まりの低下、製造コストの上昇の原因となる。また、水分のみの除去であり、酸素による酸化を防止できない。また、特開2002-8852号公報には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる脱酸素脱水分の機能を有する部分を提案しているが、これらの金属を単独で用いると不安定であり、耐久性改良は困難である。

【0005】このように、容易に工程を煩雑にすることなく、耐久性を向上する手段が強く望まれており、本発明は係る問題を鑑みより一層耐久性を向上させたものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における前記諸問題を解決し、前記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源や、プリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性に優れた発光効率、発光輝度の高い発光素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 基板上に、透明陽極、少なくとも発光層を含む有機化合物層、陰極、陰極に接してなる少なくとも一層の水分酸素吸収層を有する発光素子であって、水分酸素吸収層が水分と常温で反応して水素ガスを発生し、かつ酸素と常温で反応する材料からなることを特徴とする発光素子。

<2> 水分酸素吸収層が還元性金属酸化物からなることを特徴とする前記<1>に記載の発光素子。

<3> 還元性金属酸化物がSiO、GeO、SnO、FeOから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の発光素子。

<4> 水分酸素吸収層が少なくとも二層からなり、少なくとも一層が還元性金属酸化物からなり、かつ他層の少なくとも一層が仕事関数が4.0 eVよりも小さな金属又は合金からなることを特徴とする前記<1>から<3>のいずれかに記載の発光素子。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子は、基板上に透明陽極、少なくとも発光層を含む有機化合物層及び陰極を積層した発光素子であり、水分酸素吸収層を陰極に接して設ける。図1、図2、図3はそれぞれ本発明における発光素子の概略図である。図1において、1は基板、

2は透明陽極、3は有機化合物層、4は陰極、5は水分酸素吸収層を示す。図1において、2、3、4、5からなる発光積層体7は窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気内で、基板1及び封止部材6により封止され外部の空気と遮断される。

【0009】本発明において、水分酸素吸収層は、発光素子の内部空間において、水分と常温で反応して水素ガスを発生し、かつ常温で酸素と反応する材料からなる。水分酸素吸収層の材料としては、還元性金属酸化物、及び仕事関数が4.0 eVよりも小さな（より好ましくは3.7 eV）、金属、並びに合金からなることが好ましい。

【0010】水分酸素吸収層の材料は、なかでも安定性や取り扱いやすさ、水分との反応性、酸素との反応性の点から還元性金属酸化物が好ましい。該酸化物としては、最高酸化価数よりも小さな酸化価数の金属酸化物が選ばれ、なかでもSiO、GeO、SnO、FeO、MnO、WOが好ましく、更に好ましくはSiO、GeO、SnO、FeOである。該酸化物を水分酸素吸収層に用いることにより耐久性の優れた発光素子を得ることができる。なお本発明における金属酸化物の金属とは、長周期型周期律表においてIIIA族ないしVIB族の間で、かつ第4周期から第6周期にある、元素と、Al、Si、Pの各元素とを合わせた元素を意味する。

【0011】SiOを水分酸素吸収層に用いた場合について詳細に説明する。SiOは封止素子内に残存する微量の水分を吸収、反応しSiO<sub>2</sub>と水素ガスになる。また、さらに封止素子内に残存する微量の酸素を吸収、反応しSiO<sub>2</sub>となる。このように封止素子内の水分、酸素を一層減少させることができ、素子の劣化を防ぐことができる。さらに上記過程で発生した水素ガスは封止素子内に残り、封止素子内を還元雰囲気に保ち、酸化による劣化を一層防ぐことができる。またさらには水分、酸素と反応し得られたSiO<sub>2</sub>は、水分、酸素バリア層として働き、陰極や発光層への水分、酸素の侵入をさらに一層防ぐことが可能になる。以上の一連の効果により、発光素子の耐久性を格段に向上させることが可能になる。

【0012】また、本発明においては、該水分酸素吸収層を二層以上にすることにより、更に発光素子の耐久性を向上できる。図2は水分酸素吸収層を2層にした一例である。図2において、8は基板、9は透明陽極、10は有機化合物層、11は陰極、12、13は水分酸素吸収層を示す。図2において、9、10、11、12、13からなる発光積層体15は窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気内で、基板8及び封止部材14により封止され外部の空気と遮断される。この場合、水分酸素吸収層は少なくとも一層が還元性金属酸化物からなり、かつ他層の、少なくとも一層が仕事関数が4.0 eVよりも小さな金属又は合金からなることが好ましい。

【0013】該水分酸素吸収層が二層以上の場合、陰極に接する水分酸素吸収層12が仕事関数が4.0 eVよりも小さな金属又は合金からなり、陰極に接する水分酸素吸収層の外側に、還元性金属酸化物からなる水分酸素吸収層が設置されることがより好ましい。これにより、還元性金属酸化物に吸収、反応され得なかった水分、酸素を陰極側の水分酸素吸収層により捕らえられ、陰極、発光層への水分、酸素の侵入を遮断することができる。

【0014】水分、酸素に対する反応性は、還元性金属酸化物からなる層よりも、仕事関数が4.0 eVよりも小さな、金属又は合金からなる層の方が強い。

【0015】仕事関数が4.0 eVよりも小さな、金属又は合金としては、例えばCa、Ce、Cs、Er、Eu、Gd、Hf、K、La、Li、Mg、Nd、Rb、Sc、Sm、Y、Yb、Zn等の金属や合金を挙げることができるが、中でも入手のし易さや取り扱いやすさの点から、Ca、Li、Mgの中から選ばれる少なくとも一種の金属又は合金であることが最も好ましい。

【0016】また、本発明では、陰極や発光層への水分、酸素の侵入を防ぐために、陰極以外の部分を覆うように、陰極と接する水分酸素吸収層を設けても良く、図3はその一例である。図3において、16は基板、17は透明陽極、18は有機化合物層、19は陰極、20、21は水分酸素吸収層を示す。20は仕事関数が4.0 eVよりも小さな、金属又は合金からなる水分酸素吸収層であり、21は還元性金属酸化物からなる水分酸素吸収層である。図3において、17、18、19、20、21からなる発光積層体23は窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気内で、基板16及び封止部材22により封止され外部の空気と遮断される。これにより、前述と同じ効果により、発光素子の耐久性を大幅に改善できる。

【0017】本発明の水分酸素吸収層は、陰極に接して設けられる。水分酸素吸収層の設置方法は特に限定されることはないが、中でも蒸着法やスパッタ法に依ることが好ましく、陰極の設置法と同じ方法で設置することが好ましい。また陰極の設置法と同じ方法で水分酸素吸収層を設置することにより、陰極設置と連続して水分酸素吸収層を設置することができ、工程を簡略化することができる。

【0018】水分酸素吸収層の厚みは特に限定されることはないが、水分、酸素を吸収する充分な量の水分、酸素吸収剤が含まれていれば良く、10 nm以上1 μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは50 nm以上500 nm以下である。これよりも薄いと水分吸収能力が低下し好ましくない。またこれよりも厚いと製膜に時間がかかり、また陰極との剥離等の問題が生じ好ましくない。

【0019】以下に本発明の発光素子について詳細に説明する。

## —基板—

本発明で使用する基板は有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させないことが好ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料が挙げられる。有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

【0020】前記基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、前記形状としては、板状である。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0021】前記基板は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよいが、前記発光層から発せられる光を散乱あるいは減衰等させることがない点で、無色透明で有る事が好ましい。

【0022】前記基板には、その表面又は裏面（前記透明電極側）に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。前記透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。該透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。前記熱可塑性基板には、さらに必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

## 【0023】—有機化合物層—

本発明において、前記有機化合物層は、少なくとも一層の発光層を含有する。

## —有機化合物層の構成—

前記有機化合物層の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極上に又は前記背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、該有機化合物層は、前記透明電極又は前記背面電極上の前面又は一面に形成される。前記有機化合物層の形状、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0024】具体的な層構成としては、透明陽極／発光層／陰極、透明陽極／発光層／電子輸送層／陰極、透明陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、透明陽極／正孔輸送層／発光層／陰極、透明陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、透明陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極等が挙げられる。

## 【0025】—発光層—

本発明に用いられる発光層は、少なくとも一種の発光材からなり、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ホスト材を含んでも良い。本発明に用いられる発光材としては特に限定されることはなく、蛍光発光性化合物又は燐光発光性化合物であれば用いることができる。例えば蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアソロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらは一種もしくは二種以上を混合して用いることができる。なお本段落における誘導体は、その化合物自身とその誘導体を意味するものとする。

【0026】燐光発光性化合物としては特に限定されることはないが、オルトメタル化金属錯体、又はポルフィリン金属錯体が好ましい。

【0027】前記オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、232頁、裳華房社（1982年発行）やH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を含む前記有機化合物層は、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

【0028】前記オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、2-（2-チエニル）ピリジン誘導体、2-（1-ナフチル）ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。前記オルトメタル化金属錯体は、前記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

【0029】本発明で用いるオルトメタル化金属錯体はInorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁., 同 1988年, 27号, 3464頁., 同 1994年, 33号, 545頁. Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁. J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁. J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁. 等、種々の公知の手法で合成することができ

る。前記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。また、ポルフィリン金属錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。前記燐光発光性の化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、前記蛍光発光性化合物と燐光発光性化合物を同時に用いても良い。本発明においては、発光輝度、発光効率の点から、前記燐光発光性化合物を用いることが好ましい。

【0030】前記正孔輸送材としては、低分子正孔輸送材、高分子正孔輸送材いずれも用いることができ、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているもので有れば限定されることはなく、例えば以下の材料を挙げることができる。カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。なお本段落における誘導体は、その化合物自身とその誘導体を意味するものとする。前記正孔輸送材は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記正孔輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。

【0031】前記電子輸送材としては電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているもので有れば制限されることはなく例えば以下の材料を挙げることができる。トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレン

ビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。なお本段落における誘導体は、その化合物自身とその誘導体を意味するものとする。前記電子輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。

【0032】前記ホスト化合物とは、その励起状態から前記蛍光発光性化合物又は燐光発光性の化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該蛍光発光性又は燐光発光性の化合物を発光させる機能を有する化合物のことである。前記ホスト材としては励起子エネルギーを発光材にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、具体的にはカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。なお本段落における誘導体は、その化合物自身とその誘導体を意味するものとする。

【0033】前記ホスト化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記ホスト化合物の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～99.0質量%である。

【0034】前記その他の成分としては、特に本発明においては発光層には必要に応じて、電気的に不活性なポリマーバインダーを用いることができる。必要に応じて用いられる電気的に不活性なポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン

樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。前記発光層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該発光層を湿式製膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

#### 【0035】—他の有機化合物層—

本発明においては、必要に応じて他の有機化合物層を設けてもよい。例えば透明電極と発光層の間に正孔注入層や正孔輸送層、発光層と背面電極との間に電子輸送層や電子注入層を設けてもよい。

【0036】正孔輸送層、正孔注入層には、前記正孔輸送材が、電子輸送層、電子注入層には前記電子輸送材が好適に用いられる。

#### 【0037】—有機化合物層の形成—

前記有機化合物層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法、転写法、印刷法等いずれによっても好適に製膜することができる。

【0038】なかでも、前記湿式製膜法による塗布形成の場合、前記有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られる点で有利である。なお、これらの製膜法の種類の選択は、該有機化合物層の材料に応じて適宜おこなうことができる。前記湿式製膜法により製膜した場合は、製膜した後、適宜乾燥を行うことができ、該乾燥の条件としては特に制限はないが、塗布形成した層が損傷しない範囲の温度等を採用することができる。

【0039】前記有機化合物層を前記湿式製膜法で塗布形成する場合、該有機化合物層には、バインダー樹脂を添加することができる。この場合、該バインダー樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0040】前記有機化合物層を湿式製膜法により塗布形成する場合、該有機化合物層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いられる溶剤としては、特に制限はなく、前記正孔輸送材、前記オルトメタル化錯体、前記ホスト材、前記ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜

選択することができ、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、*n*-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0041】なお、前記塗布液における固形分量溶剤に対する固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。また、湿式製膜法を用いる場合、溶剤に可溶性の膜であることが多く、多層化が困難である。この場合、転写法を好適に用いることもできる。

#### 【0042】—透明陽極—

前記透明陽極としては、通常、前記有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。

【0043】前記透明陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、又はこれらの混合物を好適に挙げられ、仕事関数が4.0 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

【0044】前記透明陽極は例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、前記透明陽極の材料として、ITOを選択する場合には、該透明陽極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。また前記透明陽極の材料として有機導電性化合物を選択する場合には湿式製膜法に従って行うことができる。

【0045】前記透明陽極の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記基板上に



形成されるのが好ましい。この場合、該透明陽極は、前記基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0046】なお、前記透明陽極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0047】前記透明陽極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～50μmであり、50nm～20μmが好ましい。前記透明陽極の抵抗値としては、 $10^3\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下がより好ましい。前記透明陽極は、無色透明であっても、有色透明であってもよく、該透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0048】なお、前記透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、これらを本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜した透明陽極が好ましい。

#### 【0049】－陰極－

前記陰極としては、通常、前記有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有すればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択できる。

【0050】前記陰極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5eV以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

【0051】これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ度類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。前記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと0.01～10質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物（例えば、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金など）をいう。

【0052】なお、前記陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されている。

【0053】前記陰極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、前記陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

【0054】なお、前記陰極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0055】前記陰極の前記発光積層体における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機化合物層上に形成されるのが好ましい。この場合、該陰極は、前記有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。また前記陰極と前記有機化合物層との間に前記アルカリ金属又は前記アルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を0.1～5nmの厚みで挿入してもよい。なお、該誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0056】前記陰極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～5μmであり、50nm～1μmが好ましい。前記陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、前記陰極の材料を1～10nmの厚みに薄く製膜し、更に前記ITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0057】さらに本発明においては、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を設けることができる。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが例えば酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシープ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロ



エーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

【0058】本発明の発光素子は、前記透明陽極と前記陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～40ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号、等に記載の方法を利用することができる。

【0059】

【実施例】以下に、本発明の発光素子の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0060】（実施例1）0.5mm厚み、2.5cm角のガラス基板に $\text{In}_2\text{O}_3$ 含有率が95質量%であるITOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基材温度100℃、酸素圧 $1 \times 10^{-3}$ Pa）により、透明陽極としてのITO薄膜（厚み0.2μm）を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。

【0061】次に、前記透明陽極を形成した基板を洗浄容器に入れ、IPA洗浄した後、これにUV-オゾン処理を30分行った。この透明陽極上に正孔輸送層として、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジンを真空蒸着法にて1nm/秒の速度で0.04μm設けた。この上に燐光発光材であるオルトメタル錯体としトリス（2-フェニルピリジル）イリジウム錯体及びホスト材として、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルをそれぞれ0.1nm/秒、1nm/秒の速度で共蒸着して、0.024μmの発光層を得た。さらにその上に、電子輸送材として2,2',2''-

（1,3,5-ベンゼントリイル）トリス[3-（2-メチルフェニル）-3H-イミダゾ[4,5-b]ピリジン]を1nm/秒の速度で蒸着して0.024μmの電子輸送層を設けた。

【0062】さらにこの電子輸送層上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1（モル比）を0.25μm蒸着し、銀を0.3μm蒸着して陰極を形成した。次に真空を破ることなく連続して、還元性金属酸化物であるSiOを0.2μm蒸着し、水分酸素吸収層を設けた。前記陽極及び陰極より、それぞれアルミニウムのリード線を結線し、発光積層体を形成し

た。このものを、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤（XNR6493T、長瀬チバ製）を用いて封止し、本発明の発光素子を得た。

【0063】該発光素子を用いて、以下の方法で評価した。東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。その時（初期）の最高輝度を $L_{\max}$ 、 $L_{\max}$ が得られた時の電圧を $V_{\max}$ とした。さらに200cd/m<sup>2</sup>時の発光効率を（ $\eta_{200}$ ）表1に初期として示した。また、この発光素子を85℃、95%RHの条件で、30日放置し、30日保存後の発光性能を測定して、耐久性を試験した。該条件で30日保存した後の $L_{\max}$ 、 $V_{\max}$ 、 $\eta_{200}$ を表1に30日後として示した。

【0064】（実施例2）実施例1において、水分酸素吸収層のSiOのかわりにGeOを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0065】（実施例3）実施例1において、水分酸素吸収層のSiOのかわりにSnOを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0066】（実施例4）実施例1において、水分酸素吸収層のSiOのかわりにFeOを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0067】（実施例5）実施例1において、水分酸素吸収層のSiOのかわりにまずCa金属の水分酸素吸収層0.1μmを設け、さらにその外側にSiOからなる水分酸素吸収層0.2μmを設ける以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0068】（比較例1）実施例1において、水分酸素吸収層を設けない以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0069】（比較例2）実施例1において、水分酸素吸収層を設けず、かつステンレス封止缶の内部に水分吸収剤である酸化バリウムを設ける以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0070】これらの結果からわかるように、水分酸素吸収層を設けた発光素子は耐久性が大幅に向上していることがわかる。

【0071】

【表1】

		$L_{max}$ ( $Cd/m^2$ )	$V_{max}$ (V)	$\eta_{200}$ (%)
実施例 1	初期	89000	12	18.0
	30日後	82000	12	16.7
実施例 2	初期	82000	12	18.1
	30日後	75000	12	16.4
実施例 3	初期	84000	12	18.0
	30日後	74000	12	16.4
実施例 4	初期	84000	12	18.0
	30日後	72000	12	16.2
実施例 5	初期	88000	12	18.4
	30日後	85000	12	18.0
比較例 1	初期	82000	13	16.5
	30日後	5600	20	5.1
比較例 2	初期	80000	12	17.0
	30日後	12000	14	14.4

## 【0072】

【発明の効果】本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性が極めて優れ、かつ発光輝度、発光効率が極めて高い発光素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の断面図の一例

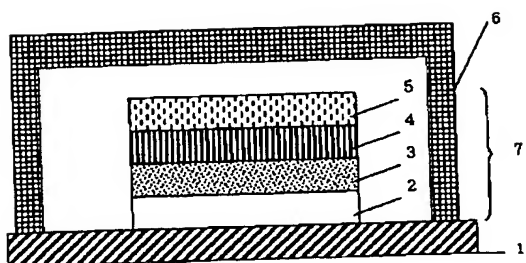
【図2】本発明の発光素子の断面図の一例

【図3】本発明の発光素子の断面図の一例

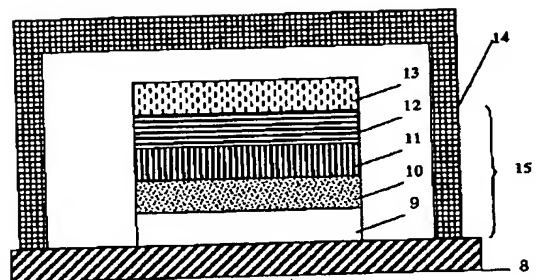
## 【符号の説明】

- |           |            |
|-----------|------------|
| 1 基板      | 7 発光積層体    |
| 2 透明陽極    | 8 基板       |
| 3 有機化合物層  | 9 透明陽極     |
| 4 陰極      | 10 有機化合物層  |
| 5 水分酸素吸収層 | 11 陰極      |
| 6 封止部材    | 12 水分酸素吸収層 |
|           | 13 水分酸素吸収層 |
|           | 14 封止部材    |
|           | 15 発光積層体   |
|           | 16 基板      |
|           | 17 透明陽極    |
|           | 18 有機化合物層  |
|           | 19 陰極      |
|           | 20 水分酸素吸収層 |
|           | 21 水分酸素吸収層 |
|           | 22 封止部材    |
|           | 23 発光積層体   |

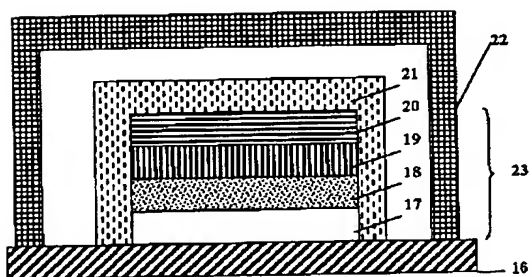
【図 1】



【図 2】



【図 3】



DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07795022  
LIGHT EMISSION ELEMENT

PUB. NO.: 2003 -288980 [JP 2003288980 A]  
PUBLISHED: October 10, 2003 (20031010)  
INVENTOR(s): MISHIMA MASAYUKI  
APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
APPL. NO.: 2002-092322 [JP 200292322]  
FILED: March 28, 2002 (20020328)  
INTL CLASS: H05B-033/04; H05B-033/14

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emission element with excellent durability and high light emission efficiency and light emission brightness which can be effectively utilized for a plane light source such as a full color display, a back light and a light source for illumination and a light source array of a printer or the like.

SOLUTION: The light emission element has a transparent anode; an organic compound layer including at least a light emission layer; a cathode; and a moisture/oxygen absorption layer of at least one layer contacting with the cathode. The light emission element is characterized in that the moisture/oxygen absorption layer comprises a material which is reacted with a moisture content at ordinary temperature to generate hydrogen and is reacted with oxygen at normal temperature.

COPYRIGHT: (C)2004, JPO